

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 18 日 (18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/076288 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G21F 1/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001119

(22) 国際出願日: 2004 年 2 月 4 日 (04.02.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 番 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 宣也 (HAYASHI, Noriya) [JP/JP]; 〒4538515 愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道 1 番地三菱重工業株式会社 名古屋研究所内 Aichi (JP). 田坂 佳之 (TASAKA, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒2368515 神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目 8 番地 1 三菱重工業株式会社 先進技術研

究センター内 Kanagawa (JP). 石原 伸夫 (ISHIHARA, Nobuo) [JP/JP]; 〒6768686 兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 1 番 1 号三菱重工業株式会社 高砂研究所内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 奥山 尚一, 外 (OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 3 丁目 2 番 1 2 号赤坂ノアビル 8 階 Tokyo (JP).

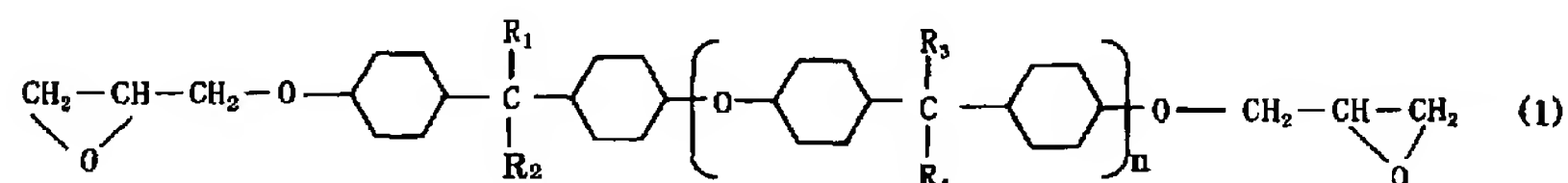
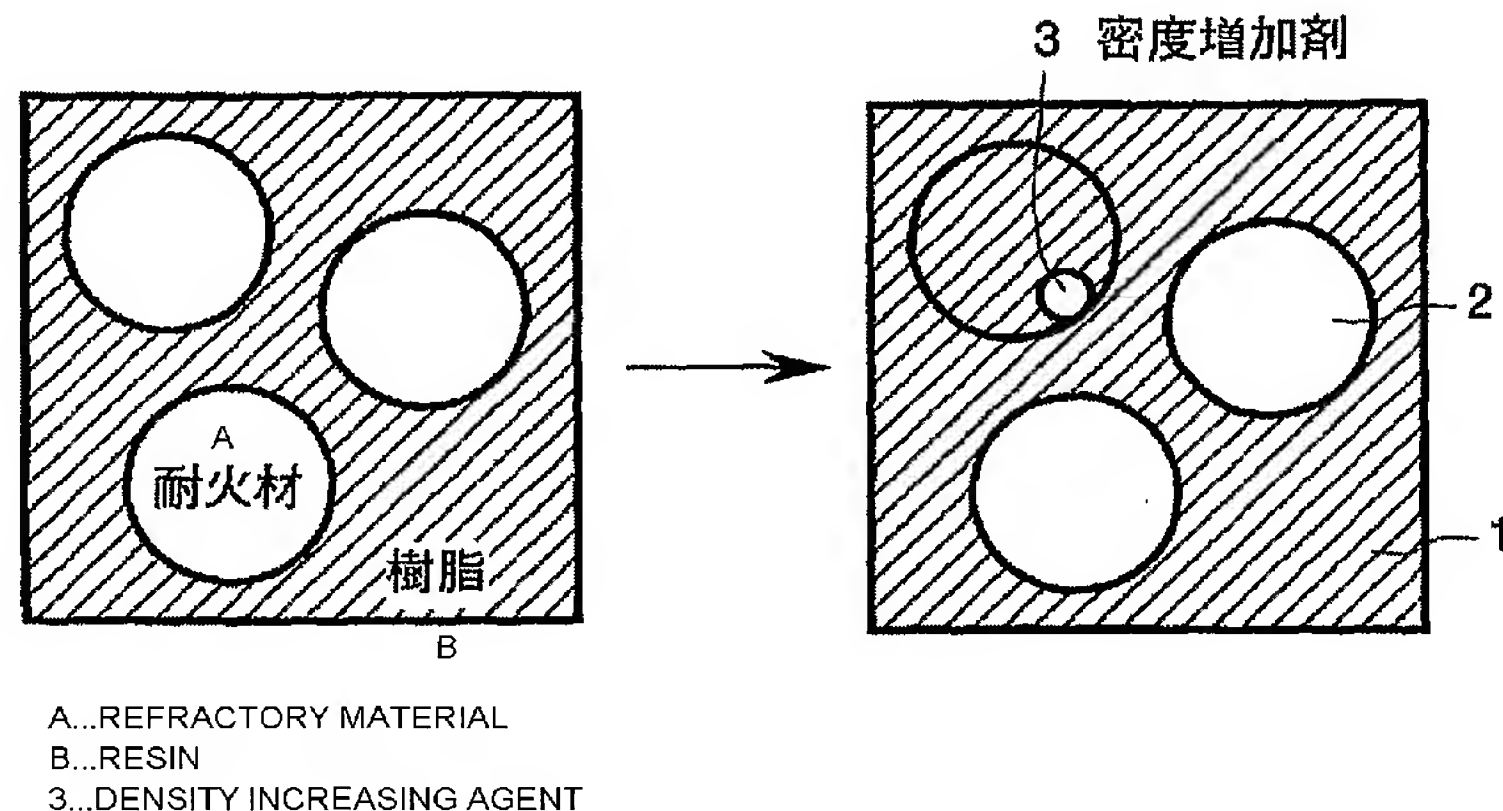
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR NEUTRON SHIELD MATERIAL, SHIELD MATERIAL AND CONTAINER

(54) 発明の名称: 中性子遮蔽材用組成物、遮蔽材及び容器



(57) Abstract: A neutron shield material that exhibits high heat resistance and ensures neutron shielding capacity. A composition for neutron shield material excelling in heat resistance and ensuring neutron shielding capacity is provided by comprising a hydrogenated bisphenol type epoxy of the formula: (1) (wherein each of R<sub>1</sub> to R<sub>4</sub> is independently selected from the group consisting of CH<sub>3</sub>, H, F, Cl and Br, and n = 0 to 2), a hardening agent component having at least one cyclic structure and two or more amino groups, a density increasing agent and a boron compound.

[続葉有]

WO 2005/076288 A1



SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

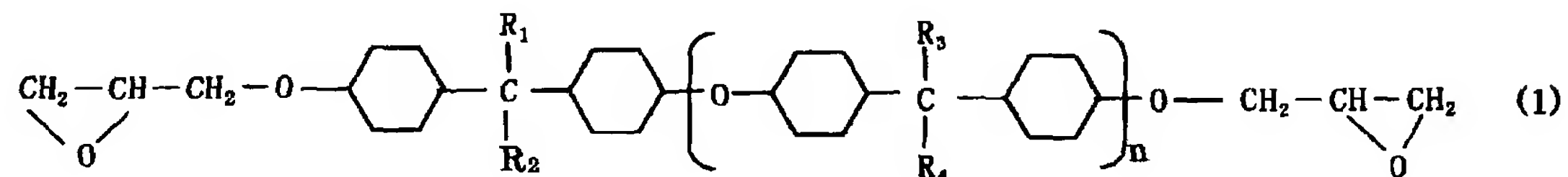
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類：  
— 国際調査報告書

(57) 要約:

耐熱性が高く、中性子遮蔽能力を確保した、中性子遮蔽材料を提供することを目的とする。

水素添加ビスフェノール型エポキシ



(構造式 (1) 中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  は、それぞれ独立して、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$  からなる群から選択され、 $n = 0 \sim 2$ ) と、少なくとも1つ以上の環構造と複数のアミノ基とを有する硬化剤成分と、密度増加剤と、ホウ素化合物とを含んでなることにより耐熱性に優れ、中性子遮蔽能力を確保した中性子遮蔽材用組成物を提供する。

## 明細書

## 中性子遮蔽材用組成物、遮蔽材及び容器

## 5 技術分野

本発明は中性子遮蔽材用組成物に関する。更には、使用済核燃料の貯蔵および運搬用の容器であるキャスクに適用する材料であり、耐熱性が向上し、且つ中性子遮蔽性を確保したエポキシ樹脂系の中性子遮蔽材用の組成物に関する。

## 10 背景技術

原子力発電所などの原子力施設で使用された核燃料は、通常、再処理工場に移送され、再処理に供される。しかし、現在では、このような使用済核燃料の発生量が再処理能力を超えているため、使用済核燃料は長期にわたって貯蔵保管する必要性が生じている。この際、使用済核燃料は輸送に適した放射能レベルにまで冷却された後、中性子遮蔽容器であるキャスクに入れて輸送されるが、この段階でも中性子などの放射線  
15 線を放出し続けている。中性子はエネルギーが高く、ガンマ線を発生して人体に重大な傷害を与えるため、この中性子を確実に遮蔽することができる中性子遮蔽材の開発が必要とされている。

中性子はホウ素によって吸収されることが知られているが、ホウ素が中性子を吸収  
20 するためには、中性子を減速する必要がある。中性子を減速するための物質としては水素が最適であることが知られている。従って、中性子遮蔽材用の組成物としては、ホウ素と水素の原子を多く含む必要がある。さらに、中性子の発生源である使用済核燃料等は崩壊熱を生じるため、輸送や貯蔵のためにキャスクに密閉しておくと発熱し高温となる。この最高温度は使用済み核燃料の種類によって異なるが、高燃焼度対応  
25 の使用済み核燃料ではキャスク内での温度は200℃付近にまで達するといわれている。

る。そこで、中性子遮蔽材として用いるには、このような高温条件下で、使用済み核燃料の貯蔵目安である約 60 年間耐えうることを望ましい。

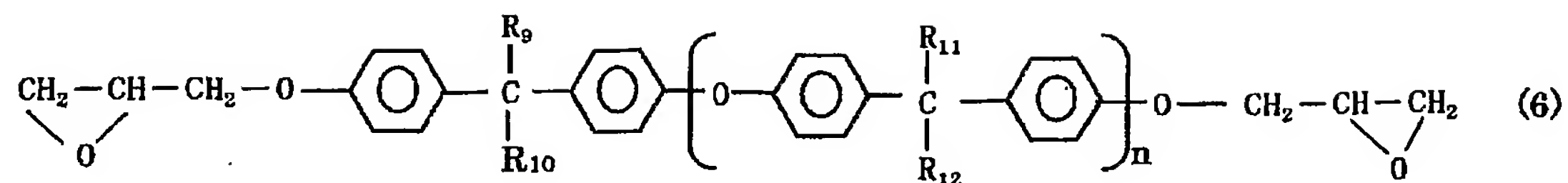
このため、遮蔽材としては水素密度の高い物質、特に水の使用が提案され、一部実用にも供されている。しかし、水は液体であるため取り扱いが困難で、特に輸送と貯蔵を目的とするキャスクには適さない。また、水を使用した場合、キャスク内が 100℃以上になるため、沸騰をおさえるのが困難であるといった問題がある。

そこで従来、中性子遮蔽材の一材料として樹脂組成物が用いられ、その樹脂組成物の 1 つにエポキシ樹脂が用いられてきた。一般的に樹脂組成物の水素含有量と耐熱性は相反関係にあり、水素含有量が多い物は耐熱性が低く、耐熱性が高い物は水素含有量が低い傾向にある。エポキシ樹脂は、耐熱性や硬化性には優れるものの、中性子を減速させるために必須である水素の含有量が少ないという傾向にあるため、従来はこれを水素含有量が多いアミン系の硬化剤を用いて補う方法が一般的であった。

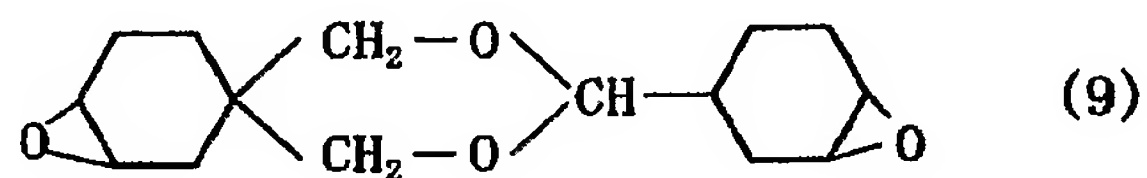
特開平 6-148388 号公報には、多官能アミン系エポキシ樹脂を用い、粘度を低下させて常温での作業性を向上させるとともに、ポットライフに優れた中性子遮蔽材用組成物が開示されている。また、特開平 9-176496 号公報には、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等からなる組成物をポリアミン系の硬化剤で硬化させた中性子遮蔽材が開示されている。アミン系化合物は比較的水素含有量が多いため、中性子の減速効果は向上するが、アミン部分は熱により分解し易い。又、エポキシ成分の水素含有量不足を補うため、ポリアミンの様に水素含有量は豊富だがどちらかといえば耐熱性は低い硬化剤を使用し、且つ樹脂組成物中におけるこの硬化剤の成分比率を多くする傾向にあった。従って、従来のアミン系の硬化剤により硬化した組成物よりも、新しい高燃焼度対応の使用済み核燃料を貯蔵し保管するために必要な耐久性を十分に有する組成物の開発が求められる。

本発明は、従来の組成物よりも耐熱性に優れ、さらに、中性子遮蔽能力を確保した中性子遮蔽材用組成物を提供することを目的とする。



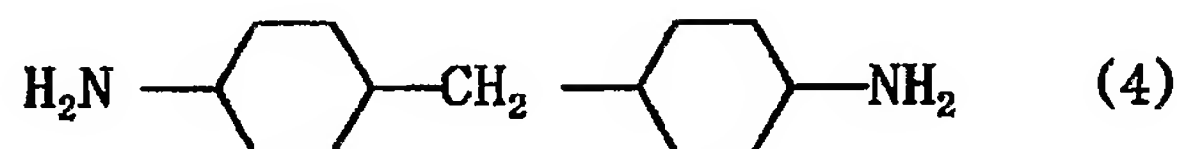


(構造式 (6) 中、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{12}$  は、それぞれ独立して、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$  からなる群から選択され、 $n = 0 \sim 2$ ) と、

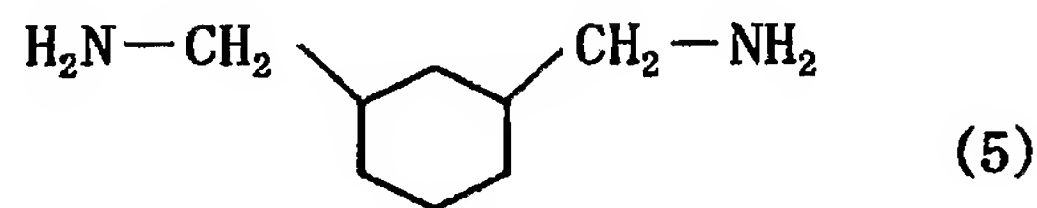


5 とからなる群から選択される 1 以上の化合物をさらに含むことが好ましい。

硬化剤成分としては、

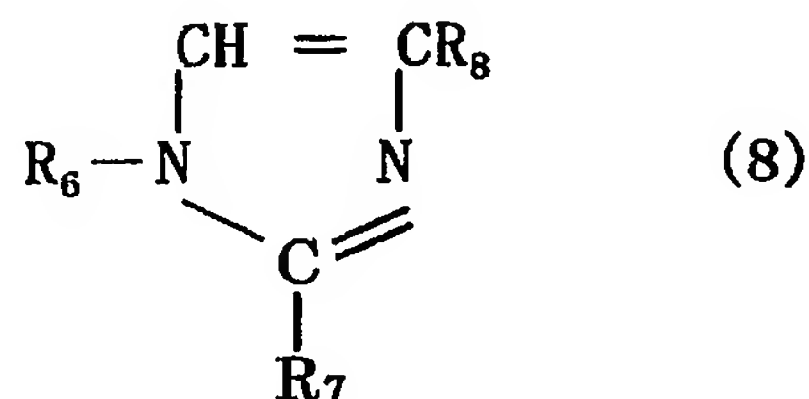


を含むことが好ましく、



10

と、



(構造式 (8) 中、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$  は、それぞれ独立して、 $\text{C}$  が 1 ～ 18 のアルキル基、または  $\text{H}$  である) のうちのいずれか一つ、あるいはそれらの両方を含むことが好ましい。

15

本発明の組成物はまた、充填剤と耐火材とをさらに含む。耐火材が、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムの少なくとも 1 種を含むことが好ましい。水酸化マグネ



シウムは、海水のマグネシウムから得られた水酸化マグネシウムであることがさらに好ましい。

前記密度増加剤が、密度が  $5.0 \sim 22.5 \text{ g/cm}^3$  の金属粉または金属の酸化物粉あるいはそれらの組み合わせであることが好ましい。

- 5      さらに本発明は、前述の中性子遮蔽材用組成物により製造された中性子遮蔽材および中性子遮蔽容器を提供する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明による中性子遮蔽材用組成物の一実施の形態を示す概念図である。

- 10      図2は、本発明による中性子遮蔽材用組成物における密度増加剤と水素含有量との関係を示す特性図である。

図3は、本発明による密度増加剤の密度と中性子遮蔽体の外側の中性子線+二次ガンマ線量相対比との関係を示す特性図である。

- 15      発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の態様を詳細に説明する。なお、以下に説明する実施の態様は、本発明を限定するものではない。本発明を通じて、水素添加ビスフェノール型樹脂とは、ビスフェノールA（2, 2-ビス（4'（ヒドロキシフェニル）プロパン）またはビスフェノールFを水素化した化合物をモノマーの一つとして形成される高分子  
20      を含んでなる樹脂をいう。このような樹脂の例としては、エポキシ樹脂やポリカーボネート樹脂が挙げられ、具体的には、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂やビスフェノールA型エポキシメタクリレート樹脂がある。また、エポキシ成分とは、エポキシ環を有する化合物（以下、エポキシ化合物という）をいい、一種類のエポキシ化合物からなる場合も、二種類以上のエポキシ化合物の混合物からなる場合をも含  
25      む。硬化剤成分とは、一種類以上の硬化剤をいう。樹脂成分とは、水素添加ビスフェ

ノール型樹脂と硬化剤成分とあわせたもの、あるいはエポキシ成分と硬化剤成分とあわせたものをいう。

従来のエポキシ系の中性子遮蔽材において、特に耐熱性に問題があるのは、主に硬化剤成分として用いられるアミン化合物であった。高温条件下では、硬化した樹脂のアミン部分で結合が分解しやすいためである。しかしながら、従来の組成ではエポキシ成分の水素含有量が少ないため、それを補うために水素含有量が多く耐熱性が低いアミン系硬化剤を多く含む組成とすることで必要な水素量を確保していた。

従って、本発明においては、比較的水素含有量が多く、且つ剛直な構造を有する水素添加ビスフェノール型樹脂を樹脂成分として含む組成物とした。また、本発明においては、エポキシ成分に比較的水素含有量が多く、且つ剛直な構造や架橋構造を有する化合物を用いることで高耐熱化を図り、エポキシ成分自体の高水素含有量化を行う。また、硬化剤のアミンにも剛直な構造を有する化合物を用いるとともに樹脂組成全体に対するアミン成分の比率をも小さく押さえて、耐熱性の向上、分解部分の少量化を図ることを目的とした。さらに、水素含有量の多いエポキシ成分、硬化剤成分を用い、中性子減速効果を向上させることを目的とした。

本発明は、水素添加ビスフェノール型樹脂と、硬化剤成分と、中性子吸収剤であるホウ素化合物と、密度増加剤と、耐火材とを含んでなる。本発明は、より好ましくは水素添加ビスフェノール型エポキシを主成分とするエポキシ成分と、硬化剤成分と、中性子吸収剤であるホウ素化合物と、密度増加剤と、耐火材とを含んでなる、耐熱性に優れ、中性子遮蔽効果の高い水素含有率が高い組成物である。具体的には、本発明の組成物には、硬化させて樹脂としたときに熱重量分析による重量残存率90重量%の温度が330℃以上、好ましくは350℃以上、樹脂成分全体に占める水素含有量が9.8重量%以上であることが求められる。又、以上に加えて更に詳細には、長期間高温密閉環境下での熱耐久後の硬化させた樹脂の重量減少及び圧縮強度の低下が小さい程良い。例えば190℃×1000hrの密閉熱耐久後の重量減少率は0.5重



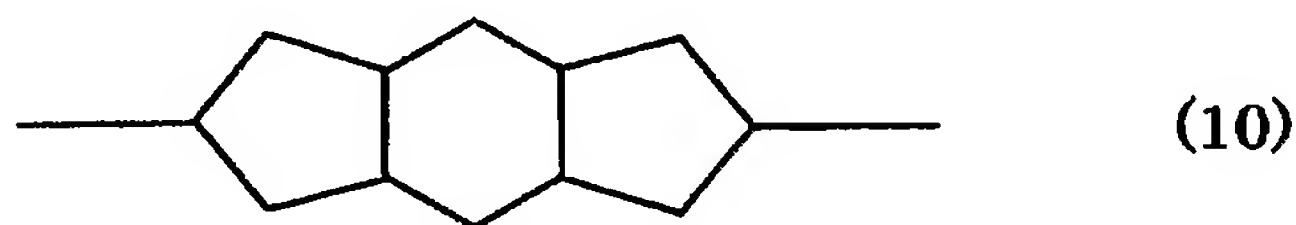
量%以下、好ましくは0.2重量%以下、圧縮強度は低下していない、最も好ましくはむしろ上昇傾向にあることが求められる。

以下、それぞれの成分について説明する。以下の説明においては、特にエポキシ成分を樹脂成分として用いる場合の実施形態について説明する。しかし、上述のエポキシ成分以外の水素添加ビスフェノール型樹脂も本発明の樹脂成分として用いられるものである。

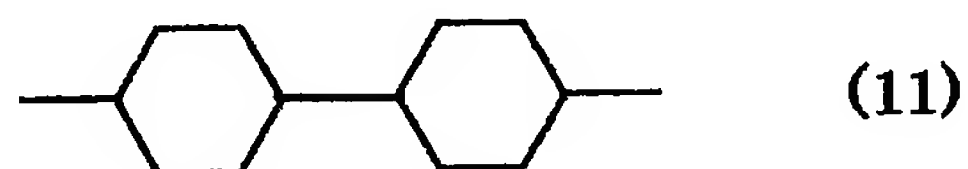
本発明のエポキシ成分には、アミン系の硬化剤を用いて硬化することができるエポキシ環を有するエポキシ化合物を用いる。エポキシ成分は、一種類のエポキシ化合物でも、複数のエポキシ化合物を混合したものであってもよい。耐熱性、水素含有量増加といった所望の性能を付与することができるようにエポキシ成分を構成するエポキシ化合物の種類や組成を選択する。

架橋密度を高くし、耐熱性を向上するため、エポキシ化合物としては、エポキシ環を複数有する化合物が特に好ましい。また、例えばベンゼン環のような環構造を多く含むと、強固な構造となるため、耐熱性の向上を図るのに適切である。さらに、これらの化合物には、中性子を減速させる目的で水素含有量が多いことが要求される。

環構造としては、ベンゼン環は剛直で耐熱性には優れているが、水素含有量が少ないため、ベンゼン環に水素付加したものを含むことが好ましい。耐熱性を付与しうる剛直な構造としては、



を有するものが好ましいが、水素含有量を考えると、



を有するものがさらに好ましい。

これらの点を考慮すると、構造式（１）で示される水素添加ビスフェノール型エポキシ、例えば、水素添加ビスフェノールＡ型エポキシや水素添加ビスフェノールＦ型エポキシ等が、水素含有量および耐熱性といった点から本発明の組成物のエポキシ成分として最も適切である。従って、本発明のエポキシ成分は、構造式（１）を必須の成分として含んでなる。

さらに、耐熱性を付与するエポキシ成分としては、構造式（３）、構造式（６）、を添加する。また、耐熱性及び耐加水分解性を向上させる成分としては、構造式

（２）を添加する。構造式（９）は、水素含有量を保ち、かつ耐熱性が期待できるため、エポキシ成分としてこの化合物を添加することで、目的とする性質を付与することが可能となる。従って、本発明のエポキシ成分には、構造式（２）、構造式（３）、構造式（６）、構造式（９）の全てを含んでもよく、これらのうちの１種のみを含んでもよい。またこれらのうちの一種以上を、組成物の粘度やコストによって決定しても良い。本発明のエポキシ成分は、水素添加ビスフェノールエポキシを主成分とし、構造式（２）、構造式（３）、構造式（６）、構造式（９）を考えられる全ての組み合わせで用いることが可能である。

例えば、構造式（２）と構造式（３）、構造式（２）と構造式（６）、構造式（２）と構造式（９）、構造式（３）と構造式（６）、構造式（３）と構造式（９）、構造式（６）と構造式（９）、構造式（２）と構造式（３）と構造式（６）、構造式（２）と構造式（３）と構造式（９）、構造式（２）と構造式（６）と構造式（９）、構造式（３）と構造式（６）と構造式（９）の組み合わせを、構造式（１）に添加して本発明のエポキシ成分とすることができる。

本発明のエポキシ成分において、特に、構造式（１）において、 $R_1 \sim R_4$ がメチル基であり、 $n = 0 \sim 2$ である水素添加ビスフェノールＡ型エポキシを主成分として用いた場合は、単体で水素含有量と耐熱性との両方を適切に併せ持つと言った利点があ

る。また、構造式（１）において、 $R_1 \sim R_4$ が水素であり、 $n = 0 \sim 2$ である水素添加ビスフェノールF型エポキシは粘度が低いため、フレーク状のエポキシである構造式（２）と混合して用いる場合に有利である。水素添加ビスフェノールF型エポキシと構造式（２）に、構造式（３）、構造式（６）、構造式（９）をさらに添加して、  
5 多成分系で大きな耐熱性を有することが期待できる。

例えば、本発明のエポキシ成分の一例としては、水素添加ビスフェノールF型エポキシと、構造式（２）とを含んでなるものが挙げられる。このとき、構造式（１）がエポキシ成分全体の、３５重量％～９０重量％、構造式（２）が、１０重量％～６５重量％となる組成であることが好ましい。更に好ましくは、構造式（１）がエポキシ  
10 成分全体の、５０重量％～８０重量％、構造式（２）が、２０重量％～５０重量％となる組成であることが好ましい。

これらのエポキシ成分の組成は、樹脂成分の水素含有量が、中性子を遮蔽するのに十分な量、好ましくは、９．８重量％以上になるように決定する。中性子遮蔽材の中性子遮蔽性能は中性子遮蔽材の水素含有量（密度）と中性子遮蔽材の厚さにより決定  
15 される。この値は、キャスクに求められる中性子遮蔽性能とキャスクの中性子遮蔽体の設計厚さから決定される中性子遮蔽材に要求される水素含有量（密度）をもとに、中性子遮蔽材に混練される耐火材や中性子吸収材の配合量を考慮して樹脂成分に求められる水素含有量を算出した値を基準にしたものである。このとき、エポキシ成分中、構造式（１）を、３５重量％以上で含むことが好ましく、５０重量％以上がさらに好  
20 ましく、１００重量％が最も好ましい。

構造式（３）をエポキシ成分として含むときは、エポキシ成分中、５０重量％以下で含むことが好ましく、３０重量％以下がさらに好ましい。構造式（６）で示されるビスフェノール型エポキシを含むときは、５０重量％以下で含むことが好ましく、３  
0 重量％以下がさらに好ましい。

25 構造式（２）で示される耐加水分解性及び耐熱性を付与する化合物の添加量は、エ

ポキシ成分中、65重量%以下で含むことが好ましく、50重量%以下がさらに好ましく、30重量%以下がさらに好ましい。構造式(2)を多く添加しすぎると粘度が上昇し、耐火材等を添加することができなくなるおそれがあるためである。水素添加ビスフェノールF型エポキシを主成分として用いた場合には粘度上昇が抑えられるため、構造式(2)を多量に添加する際に効果的である。例えば、水素添加ビスフェノールF型エポキシを主成分として用い且つ構造式(2)をエポキシ成分中50重量%程度用いた場合には、水素添加ビスフェノールA型エポキシを主成分として用い且つ構造式(2)をエポキシ成分中35重量%程度用いたものと同程度の粘度とすることができる。

- 10 本発明において、エポキシ成分と反応して架橋構造を形成する硬化剤成分としては、アミン系の化合物を用いることができる。架橋密度を上げるためには、アミノ基を複数有する化合物が好ましく使用される。さらなる耐熱性を付与するために、環構造を1つ以上、好ましくは2つ以上有する硬化剤成分を用いる。さらに中性子遮蔽効果を付与するために水素含有量が多い化合物が好ましい。環構造には、ベンゼン環、ヘキサン環、ナフタレン環等の炭化水素の環状構造、及びその他複素環などの熱安定性の高い5員環又は6員環及びこれらを結合させた構造や、これらよりなる複合の環状構造等の環構造が好ましい。

- 20 このような硬化剤としては、様々な文献に多数記載されており、それらをエポキシ成分のエポキシ当量との兼ね合いから化学量論的に導かれる必要配合量と水素含有量等を考慮して任意に適用可能である。水素含有量と耐熱性、及び粘度等の点からメンセンジアミン、イソホロンジアミン、1,3-ジアミノシクロヘキサンなどを用いることができる。中でも、耐熱性の面からは、2つの環構造を有するアミン化合物、具体的には構造式(4)を用いることが好ましい。構造式(5)は、構造式(4)に対し、副成分として添加することができる。また、構造式(8)は少量の添加でも硬化剤として機能し、硬化促進剂的に機能するという特徴を有するため、硬化剤成分の減
- 25

量に効果的である。

硬化剤成分が、構造式（４）を含む２種類以上の成分を含む場合、例えば、構造式（４）と構造式（５）との２種類のアミン化合物からなる場合には、構造式（４）は、硬化剤成分全体に対して、８０重量％以下で添加することが好ましく、６０重量％以下がさらに好ましい。

硬化剤成分の添加量は、樹脂成分全体の２５重量％以下が好ましく、２３重量％以下がさらに好ましいが、基本的には必要配合量はエポキシ成分のエポキシ当量との兼ね合いから化学量論的に導かれる。

密度増加剤は、密度の高い材料であり、中性子遮蔽体の比重を大きくすることができれば、他の成分に悪影響を与えない限りいかなる材料でもよい。ここで、ガンマ線を効果的に遮蔽する密度増加剤自体の密度は、 $5.0 \text{ g/cm}^3$ 以上、好ましくは $5.0 \sim 22.5 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $6.0 \sim 15 \text{ g/cm}^3$ である。 $5.0 \text{ g/cm}^3$ 以下だと中性子遮蔽能を損なわずにガンマ線を効果的に遮蔽するのは難しく、 $22.5 \text{ g/cm}^3$ 以上だと添加量に応じた効果が認められない。

密度増加剤としては、具体的には、金属粉または金属の酸化物粉等が挙げられる。密度増加剤として、好ましくは、融点が $350^\circ\text{C}$ 以上の金属であるCr、Mn、Fe、Ni、Cu、Sb、Bi、U、W等、および／または、融点が $1000^\circ\text{C}$ 以上の金属の酸化物であるNiO、CuO、ZnO、ZrO<sub>2</sub>、SnO、SnO<sub>2</sub>、WO<sub>2</sub>、UO<sub>2</sub>、PbO、WO<sub>3</sub>、ランタノイド酸化物等が挙げられる。中でもCu、WO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>が特に好ましい。コスト面で利点を有するためである。密度増加剤は、１種類で用いても、２種以上を混合して用いてもよい。

密度増加剤の粒径は特に限定はされないが、粒径が大きいと密度増加剤が、製造中に沈降する恐れがあるので沈降しない程度で小さな粒径が好ましい。沈降しない粒径については、その他の条件（例えば、組成物の温度、粘度、硬化速度等）によって大きく作用されるため、単純に数値で規定できない。



密度増加剤を添加することにより、中性子遮蔽体の比重を上げることができ、ガンマ線をより効果的に遮蔽することができる。また、上記の金属粉や金属の酸化物粉を用いることで耐火性も向上させることができる。

5       また、樹脂成分以外の添加物の一部、主として耐火材の一部を密度増加剤で置換することによって、水素含有量を増加させることができる。主として耐火材の一部と一部置換を行うことにより、中性子遮蔽材用組成物の比重を維持（ $1.62 \sim 1.72 \text{ g/cm}^3$ ）しながら、エポキシ樹脂の量を多くすることができるため水素含有量の高い中性子遮蔽体を製造することができ、効果的に中性子を遮蔽することができる。すなわち、中性子遮蔽能とガンマ線の遮蔽とを両立することが可能となる。

10       混合する密度増加剤の添加量は、中性子遮蔽材用組成物の比重（ $1.62 \sim 1.72 \text{ g/cm}^3$ ）を保つように適宜調節して添加することができる。具体的には、用いられる密度増加剤の種類、他の成分の種類や含有量等によって変動するため、規定することは困難であるが、例えば中性子遮蔽材用組成物全体中、 $5 \sim 40$  質量%、好ましくは  $9 \sim 35$  質量%である。 $\text{CeO}_2$ を用いる場合は、 $15 \sim 20$  質量%が特に好ましい。  
15        $5$  質量%以下では添加の効果が認められにくく、 $40$  質量%以上だと中性子遮蔽材用組成物の比重を  $1.62 \sim 1.72 \text{ g/cm}^3$  の範囲に保つことが困難となる。

次に、中性子吸収剤として添加されるホウ素化合物には、炭化ホウ素、窒化ホウ素、無水ホウ酸、ホウ素鉄、灰硼石、正ホウ酸、メタホウ酸等があるが、炭化ホウ素が最も好ましい。

20       上記のホウ素化合物は、粉末が用いられるがその粒度及び添加量には特に制限はない。しかし、マトリックス樹脂成分のエポキシ樹脂内の分散性、中性子に対する遮蔽性を考慮すれば平均粒径は  $1 \sim 200$  ミクロン程度が好ましく、 $10 \sim 100$  ミクロン程度がより好ましく、 $20 \sim 50$  ミクロン程度が特に好ましい。一方、添加量は後述の充填剤も含めた組成物全体に対して  $0.5 \sim 20$  重量%の範囲が最も好ましい。 $0.$

25        $5$  重量%未満では加えたホウ素化合物の中性子遮蔽材としての効果が低く、また、 $2$



0重量%を超えた場合はホウ素化合物を均一に分散させることが困難になる。

本発明には充填剤として、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、酸化チタン、アスベスト、クレー、マイカ等の粉末の他、ガラス繊維等も用いられ、また、必要に応じ炭素繊維等を添加しても良い。更に必要に応じて、離型剤としての天然ワックス、脂肪酸の金属塩、酸アミド類、脂肪酸エステル類等、難燃剤としての塩化パラフィン、ブロムトルエン、ヘキサブロムベンゼン、三酸化アンチモン等、着色剤としてのカーボンブラック、ベンガラ等の他、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等を添加することができる。

本発明に係る組成物において使用される耐火材は、万一、火災に遭遇した場合でも、ある程度以上の中性子遮蔽能力を維持できるよう、中性子遮蔽材をある程度以上残存させることを目的としている。このような耐火材としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムが好ましい。中でも、水酸化マグネシウムは170℃以上の高温でも安定に存在するため、特に好ましい。水酸化マグネシウムは、海水のマグネシウムから得られた水酸化マグネシウムであることが好ましい。海水のマグネシウムは純度が高いため、組成物中に占める水素の割合が相対的に高くなるためである。海水のマグネシウムは海水法やイオン苦汁法といった方法で製造することができる。もしくは、商品名：協和化学 キスマ2SJで市販されているものを購入して使用することができるが、かかる商品には限定されない。これら耐火剤の添加量は上記組成物全体中20～70重量%が好ましく、35～60重量%が特に好ましい。

本発明の組成物は、エポキシ成分を混合後、室温に放置し、混合物が室温程度になったところで硬化剤成分を混合し、最後に密度増加剤と耐火材と中性子吸収剤とその他の添加剤成分とを添加することによって調製する。重合は、室温でも可能だが加熱により行うのが好ましい。重合条件としては、樹脂成分の組成によっても異なるが、50℃～200℃の温度条件において、1時間～3時間加熱を行うことが好ましい。さらには、このような加熱処理は2段階で行うことが好ましく、60℃～90℃で1

時間～2時間加熱した後、120℃～150℃で、2時間から3時間加熱処理することが好ましい。

以上のような組成物を用いて、使用済核燃料を貯蔵・輸送するためのキャスクを製造する。このような輸送用のキャスクは、公知技術を利用して製造することができる。

5 例えば、特開2000-9890号公報に開示されたキャスクにおいて、中性子遮蔽体を充填する個所が設けられている。このような個所に、本発明の組成物を充填することができる。

このようなキャスク中の中性子遮蔽体に限定されることなく、本発明の組成物は、中性子の拡散を防止する装置や施設において、さまざまな個所に用いることができ、  
10 効果的に中性子を遮蔽することができる。

更に図面を用いて、樹脂成分と、密度増加剤と、耐火材とを用いた本発明の実施の形態の具体例について詳細に説明する。ここでは、説明のために、ホウ素化合物、充填剤を加えない実施の形態について説明するが、本発明はかかる実施形態には限定されない。

15 (第1の実施の形態)

図1は、本実施の形態による中性子遮蔽体の構成例を示す概念図である。すなわち、本実施の形態による中性子遮蔽体は、図1に示すように、樹脂成分1である水素添加ビスフェノール型樹脂と、硬化剤成分とに、耐火材2と、当該耐火材2よりも密度が高い密度増加剤3とを混合したものである。

20 ここで、特に密度増加剤3としては、金属粉あるいは金属の酸化物粉を混合したりすることにより、材料の密度を維持しながら(1.62～1.72 g/mLの範囲)水素含有量を上げた中性子遮蔽体としている。混合する密度増加剤3の密度は、5.0 g/mL以上、好ましくは5.0～22.5 g/mL、より好ましくは6.0～15 g/mLである。密度増加剤3としては、さらに、融点が350℃以上の金属粉あるいは  
25 融点が1000℃以上の金属の酸化物粉を混合することが好ましい。これらに該当す

る粉体の材料として、金属では、例えばCr、Mn、Fe、Ni、Cu、Sb、Bi、U、W等が挙げられる。また、金属の酸化物では、例えばNiO、CuO、ZnO、ZrO<sub>2</sub>、SnO、SnO<sub>2</sub>、WO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、UO<sub>2</sub>、PbO、PbO、WO<sub>3</sub>等が挙げられる。

- 5      以上のように構成した本実施の形態による中性子遮蔽体においては、樹脂成分1に、耐火材2と、当該耐火材2よりも密度が高い密度増加剤3を混合させたことにより、密度を一定の値に維持しながら（1.62～1.72 g/mLの範囲）、水素含有量を増加させることができる。すなわち、耐火材2は、中性子遮蔽材料1よりも密度がやや高く、やや少ない水素を含有する。そこで、耐火材2の一部を、水素を含まない密度増加剤3で置き換え、密度が同等となるようにする。そして、それぞれの密度・水素含有量を計算して、適度な置き換えを行うことにより、水素含有量がやや小さい耐火材2部が高水素含有量の樹脂成分1で置換されて、水素含有量を増加させることができる。

- 15      この結果、二次ガンマ線の遮蔽性能を維持しながら中性子吸収量を上げることができ、これにより従来のように中性子遮蔽体本体の外側にガンマ線遮蔽用の構造物を配置することなく、中性子線の遮蔽性能を向上させることができる。

- 20      また、本実施の形態による中性子遮蔽体においては、混合する密度増加剤3の密度を、5.0 g/mL以上、好ましくは5.0～22.5 g/mL、より好ましくは6.0～15 g/mLにすることにより、上述した作用効果を、より一層顕著に奏することができる。

- 25      図2は、密度増加剤3の密度と水素含有量との関係を示す特性図である。図2では、水素含有量0.0969 g/mL、耐火材2：水酸化マグネシウム、密度1.64 g/mLの樹脂成分1に、密度が一定となるように耐火材2を密度増加剤3で置換していった時の水素含有量を示している。なお、耐火材2である水酸化マグネシウムの密度は、2.36 g/mLである。図2から、効果が現われるのは、耐火材2の密度以

上ではなく、樹脂成分 1、耐火材 2 によって異なるが、耐火材 2 の密度よりもやや高い密度が境界、すなわち密度増加剤 3 の密度が、 $5.0 \text{ g/mL}$  以上、好ましくは  $6.0 \text{ g/mL}$  以上となっていることがわかる。 $22.5 \text{ g/mL}$  以上では添加量に応じた効果は認められない。

- 5 図 3 は、密度増加剤 3 の密度と中性子遮蔽体中性子遮蔽体外側の中性子線+二次ガンマ線量相対比との関係を示す特性図である。図 3 では、水素含有量  $0.0969 \text{ g/mL}$ 、耐火材 2：水酸化マグネシウム、密度  $1.64 \text{ g/mL}$  のベース樹脂 1 に、密度が一定となるように耐火材 2 を密度増加剤 3 で置換していった時の遮蔽効果を示している。なお、樹脂成分 1 の遮蔽外側線量を 1 としている。図 3 から、効果が認め
- 10 られるのは、密度増加剤 3 の密度が  $5.0 \text{ g/mL}$  以上、より好ましくは  $6.0 \text{ g/mL}$  以上となっていることがわかる。 $22.5 \text{ g/mL}$  以上では添加量に応じた効果は認められない。

- さらに、本実施の形態による中性子遮蔽体においては、密度増加剤 3 として、融点が  $350^\circ\text{C}$  以上の金属粉 (Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Sb、Bi、U、W 等) を
- 15 混合するか、あるいは融点が  $1000^\circ\text{C}$  以上の金属の酸化物粉 (NiO、CuO、ZnO、ZrO<sub>2</sub>、SnO、SnO<sub>2</sub>、WO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、UO<sub>2</sub>、PbO、PbO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>) を混合していることにより、耐火性を向上させることができる。

- 上述したように、本実施の形態による中性子遮蔽体では、材料の密度を下げずに一定の値に維持しながら水素含有量を増加させることができ、これにより従来のように
- 20 中性子遮蔽体本体の外側にガンマ線遮蔽用の構造物を配置することなく、中性子線の遮蔽性能を向上させることが可能となる。

#### (第 2 の実施の形態)

- 本実施の形態による中性子遮蔽体は、前記図 1 に示すように、樹脂成分 1 であるエポキシ樹脂と硬化剤とに、耐火材 2 と、当該耐火材 2 よりも密度が高い密度増加剤 3
- 25 とを混合し、硬化成形加工したものである。

また、混合する密度増加剤 3 の密度は、 $5.0 \text{ g/mL}$ 以上、好ましくは $5.0 \sim 22.5 \text{ g/mL}$ 、より好ましくは $6.0 \sim 15 \text{ g/mL}$ である。さらに、密度増加剤 3 としては、融点が $350^\circ\text{C}$ 以上の金属粉を混合するか、あるいは融点が $1000^\circ\text{C}$ 以上の金属の酸化物粉を混合することが好ましい。これらに該当する粉体の材料として、  
5 金属では、例えばCr、Mn、Fe、Ni、Cu、Sb、Bi、U、W等が挙げられる。  
また、金属の酸化物では、例えばNiO、CuO、ZnO、ZrO<sub>2</sub>、SnO、SnO<sub>2</sub>、WO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、UO<sub>2</sub>、PbO、PbO、WO<sub>3</sub>等が挙げられる。

次に、以上のように構成した本実施の形態による中性子遮蔽体においては、樹脂成分 1 に、耐火材 2 と、当該耐火材 2 よりも密度が高い密度増加剤 3 とを混合している  
10 ことにより、材料の密度を下げずに一定の値に維持しながら（ $1.62 \sim 1.72 \text{ g/mL}$ の範囲）、水素含有量を増加させることができる。すなわち、耐火材 2 は、樹脂成分 1 よりも密度がやや高く、やや少ない水素が含有する。そこで、耐火材 2 の一部を、水素を含まない密度増加剤 3 で置き換え、密度が同等となるようにする。そして、それぞれの密度・水素含有量を計算して、適度な置き換えを行うことにより、水素含有  
15 量がやや小さい耐火材 2 部が高水素の樹脂成分 1 で置換されて、水素含有量を増加させることができる。

この結果、二次ガンマ線の遮蔽性能を維持しながら中性子吸収量を上げることができ、これにより従来のように中性子遮蔽材本体の外側にガンマ線遮蔽用の構造物を配置することなく、中性子線の遮蔽性能を向上させることができる。

20 また、本実施の形態による中性子遮蔽材においては、混合する密度増加剤 3 の密度を、 $5.0 \text{ g/mL}$ 以上、好ましくは $5.0 \sim 22.5 \text{ g/mL}$ 、より好ましくは $6.0 \sim 15 \text{ g/mL}$ にすることにより、上述した作用効果を、より一層顕著に奏することができる。

図 2 は、密度増加剤 3 の密度と水素含有量との関係を示す特性図である。図 2 では、  
25 水素含有量 $0.0969 \text{ g/mL}$ 、耐火材 2：水酸化マグネシウム、密度 $1.64 \text{ g}$



／mLのベース樹脂1に、密度が一定となるように耐火材2を密度増加剤3で置換していった時の水素含有量を示している。なお、耐火材2である水酸化マグネシウムの密度は、2.36 g/mLである。図2から、効果が現われるのは、耐火材2の密度以上ではなく、ベース樹脂1、耐火材2によって異なるが、耐火材2の密度よりもやや高い密度が境界、すなわち密度増加剤3の密度が、5.0 g/mL以上、より好ましくは6.0 g/mL以上となっていることがわかる。22.5 g/mL以上では添加量に応じた効果は認められない。

図3は、密度増加剤3の密度と中性子遮蔽体外側の中性子線＋二次ガンマ線量相対比との関係を示す特性図である。図3では、水素含有量0.0969 g/mL、耐火材2：水酸化マグネシウム、密度1.64 g/mLのベース樹脂1に、密度が一定となるように耐火材2を密度増加剤3で置換していった時の遮蔽効果を示している。なお、ベース樹脂1の遮蔽外側線量を1としている。図3から、効果が認められるのは、密度増加剤3の密度が5.0 g/mL以上、好ましくは6.0 g/mL以上となっていることがわかる。22.5 g/mL以上では添加量に応じた効果は認められない。

さらに、本実施の形態による中性子遮蔽体においては、密度増加剤3として、融点が350℃以上の金属粉（Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Sb、Bi、U、W等）を混合するか、あるいは融点が1000℃以上の金属の酸化物粉（NiO、CuO、ZnO、ZrO<sub>2</sub>、SnO、SnO<sub>2</sub>、WO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、UO<sub>2</sub>、PbO、PbO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>）を混合していることにより、耐火性を向上させることができる。

上述したように、本実施の形態による中性子遮蔽体でも、材料の密度を下げずに一定の値に維持しながら水素含有量を増加させることができ、これにより従来のように中性子遮蔽体本体の外側にガンマ線遮蔽用の構造物を配置することなく、中性子線の遮蔽性能を向上させることが可能となる。つまり、密度増加剤を用いることによりガンマ線の遮蔽性能を維持しながら中性子遮蔽効果をより上げることができるので、従来のように中性子遮蔽体本体の外側に重厚なガンマ線遮蔽用の構造物を配置する必要



性を小さくすることができる。

以下に、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。なお、以下の実施例は本発明を限定する目的ではない。

実施例において、本発明の組成物を調製し、中性子遮蔽効果を調べた。通常は中性子遮蔽材用樹脂組成物に、密度増加剤として銅を20重量%程度、耐火材として水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等を全体の40重量%程度、及び中性子吸収剤として炭化ホウ素等のホウ素化合物を全体の1重量%程度を混合して、中性子遮蔽材を作製する。しかし、ここでは樹脂成分、即ち、エポキシ成分と硬化剤成分と密度増加剤とによる性能を評価すべく耐火材および中性子吸収剤は添加しないものを中心とした。

中性子遮蔽材に求められる性能としては、耐熱性（重量残存率、圧縮強度等）、耐火性、水素含有量（中性子遮蔽としての適性の判断目安として材料中の水素含有密度がある一定量以上あることが必要となる）等がある。耐火性は耐火材による部分が大であるため、中性子遮蔽材用樹脂組成物の評価としては重量残存率に見る耐熱性と水素含有量を評価した。重量残存率は、昇温時の重量変化を測定することにより、その耐熱性を評価するものである。測定にはTGAを用い、熱重量減少の測定条件は室温～600℃までを昇温速度10℃/min、窒素雰囲気下にて測定した。また、樹脂に求められる水素含有量の基準値としては樹脂単体中での水素含有量を9.8重量%程度以上とした。

#### 20 [実施例1]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、YL6663（構造式（1）））59.47gと多官能脂環型エポキシ樹脂（ダイセル化学（株）製、EHPE3150（構造式（2）））25.00gを混合し、110℃に保持してEHPE3150（固形）が溶解するまで良く攪拌した。

25 EHPE3150溶解後室温に放置し、室温付近まで温度が低下したら硬化剤として

1, 3-BAC (三菱瓦斯化学 (株) 製、(構造式 (5))) 15.53 g を混合・攪拌し、密度増加剤として、密度が  $8.92 \text{ g/cm}^3$  の銅を 50 g 混合して、中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

上記中性子遮蔽材用樹脂組成物の水素含有量を成分分析により測定した。測定の結果、水素含有量は 9.8 重量%以上 (10 重量%程度以上) で基準値を上回り満足した。上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を  $80^\circ\text{C} \times 30 \text{ min} + 150^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$  で硬化させ、その硬化物の熱重量減少を TGA により測定した。熱重量減少測定の結果、 $200^\circ\text{C}$  での重量残存率が 99.5 重量%以上であり、また、重量残存率 90 重量%の温度が  $370^\circ\text{C}$  以上と極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

#### 10 [実施例 2]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (YL 6663 (構造式 (1))) 48.81 g と脂環型エポキシ樹脂 (ダイセル化学 (株) 製、セロキサイド 2021P (構造式 (3))) 10.00 g と多官能脂環型エポキシ樹脂 (EHPE 3150 (構造式 (2))) 25.00 g を混合し、 $110^\circ\text{C}$  に保持して EHPE 3150 (固形) が溶解するまで良く攪拌した。EHPE 3150 溶解後室温に放置し、室温付近まで温度が低下したら硬化剤として 1, 3-BAC (構造式 (5)) 16.19 g を混合・攪拌し、密度増加剤として銅を 50 g 混合して、中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は 9.8 重量%以上 (10 重量%程度以上) で基準値を上回り満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を  $80^\circ\text{C} \times 30 \text{ min} + 150^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$  で硬化させ、熱重量減少を測定した結果、 $200^\circ\text{C}$  での重量残存率 99.5 重量%以上、重量残存率 90 重量%の温度が  $380^\circ\text{C}$  以上と極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

#### [実施例 3]

25 エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (YL 6663 (構

造式(1)) 49.20gとビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート828(構造式(6)中、 $R_9 \sim R_{12}$ がメチル基であり、 $n=0 \sim 2$ ) 10.00gと多官能脂環型エポキシ樹脂(EHPE3150(構造式(2)) 25.00gを混合し、110℃に保持してEHPE3150(固形)が溶解するまで良く攪拌した。EHPE3150溶解後室温に放置し、室温付近まで温度が低下したら硬化剤として1,3-BAC(構造式(5)) 15.80gを混合・攪拌して、密度増加剤として銅を50g混合して、中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9.8重量%以上(9.9重量%程度以上)で基準値を上回り満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を80℃×30min+150℃×2hrで硬化させ、熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率99.5重量%以上、重量残存率90重量%の温度が380℃以上と極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

#### [実施例4]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂(YL6663(構造式(1)) 55.44gと多官能脂環型エポキシ樹脂(EHPE3150(構造式(2)) 25.00gを混合し、110℃に保持してEHPE3150(固形)が溶解するまで良く攪拌した。EHPE3150溶解後室温に放置し、室温付近まで温度が低下したら硬化剤としてワンダミンHM(新日本理化(株)製、(構造式(4)) 14.67gと1,3-BAC(構造式(5)) 4.89gを予め良く混合して相溶させた混合硬化剤19.56gを混合・攪拌して、密度増加剤として銅を50g混合して、中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9.8重量%以上(10重量%程度以上)で基準値を上回り満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を80℃×30min+150℃×2hrで硬化させ、熱重量減少を測定した結果、

200℃での重量残存率99.5重量%以上、重量残存率90重量%の温度が390℃程度と極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

[実施例5]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YL6663 (構造式(1))) 44.62gと脂環型エポキシ樹脂 (セロキサイド2021P (構造式(3))) 10.00gと多官能脂環型エポキシ樹脂 (EHPE3150 (構造式(2))) 25.00gを混合し、110℃に保持してEHPE3150 (固形) が溶解するまで良く攪拌した。EHPE3150溶解後室温に放置し、室温付近まで温度が低下したら硬化剤としてワンダミンHM (構造式(4)) 15.29gと1,3-  
10 -BAC (構造式(5)) 5.09gを予め良く混合して相溶させた混合硬化剤19.38gを混合・攪拌して、密度増加剤として銅を50g混合して、中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9.8重量%以上(10重量%程度以上)で基準値を上回り満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を80℃×30min+150℃×2hrで硬化させ、熱重量減少を測定した結果、  
15 200℃での重量残存率99.5重量%以上、重量残存率90重量%の温度が400℃程度と極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

[実施例6]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YL6663 (構造式(1))) 43.42gとビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エピコート828 (構造式(6)中、R<sub>9</sub>~R<sub>12</sub>がメチル基であり、n=0~2)) 13.28gと多官能脂環型エポキシ樹脂 (EHPE3150 (構造式(2))) 24.30gを混合し、  
20 110℃に保持してEHPE3150 (固形) が溶解するまで良く攪拌した。EHPE3150溶解後室温に放置し、室温付近まで温度が低下したら硬化剤としてワンダ  
25 ミンHM (構造式(4)) 11.4gと1,3-BAC (構造式(5)) 7.6gを

予め良く混合して相溶させた混合硬化剤 19.00 g を混合・攪拌して、密度増加剤として銅を 50 g 混合して、中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は 9.8 重量%程度で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を 80℃×30 min + 15

5 0℃×2 hr で硬化させ、熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率 99.5 重量%以上、重量残存率 90 重量%の温度が 400℃以上と極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

#### [実施例 7]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (YL 6663 (構造式 (1))) 80.83 g に、硬化剤としてワンダミン HM (構造式 (4)) 14.38 g と 1,3-BAC (構造式 (5)) 4.79 g を予め良く混合して相溶させた混合硬化剤 19.17 g を混合・攪拌して、密度増加剤として銅を 50 g 混合して、中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は 10.6 重量%以上で基準値を大きく上回り満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を 80℃×30 min + 150℃×2 hr で硬化させ、熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率 99.5 重量%程度、重量残存率 90 重量%の温度が 330℃程度と良好な耐熱性、熱安定性を示した。

#### [実施例 8]

20 エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (YL 6663 (構造式 (1))) 69.93 g と脂環型エポキシ樹脂 (セロキサイド 2021P (構造式 (3))) 10.07 g に、硬化剤としてワンダミン HM (構造式 (4)) 15.00 g と 1,3-BAC (構造式 (5)) 5.00 g を予め良く混合して相溶させた混合硬化剤 20.00 g を混合・攪拌して、密度増加剤として銅を 50 g 混合して、  
25 中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。



樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は10.5重量%程度で基準値を大きく上回り満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を80℃×30min+150℃×2hrで硬化させ、熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率99.5重量%以上、重量残存率90重量%の温度が340℃程度と良好な耐熱性、熱安定性を示した。

#### [実施例9]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（YL6663（構造式（1）））49.48gとビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート828（構造式（6）中、R<sub>9</sub>～R<sub>12</sub>がメチル基であり、n=0～2））30.32gに、硬化剤としてワンダミンHM（構造式（4））15.15gと1,3-BAC（構造式（5））5.05gを予め良く混合して相溶させた混合硬化剤20.20gを混合・攪拌し、密度増加剤として銅を50g混合して、中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9.8重量%程度で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を80℃×30min+150℃×2hrで硬化させ、熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率99.5重量%以上、重量残存率90重量%の温度が360℃程度と良好な耐熱性、熱安定性を示した。

#### [実施例10]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（YL6663（構造式（1）））55.02gとビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート828（構造式（6）中、R<sub>9</sub>～R<sub>12</sub>がメチル基であり、n=0～2））28.98gに、硬化剤として1,3-BAC（構造式（5））16.00gを混合・攪拌し、密度増加剤として銅を50g混合して、中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9.8重量%程度で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を80℃×30min+150℃×2hr



で硬化させ、熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率99.5重量%以上、重量残存率90重量%の温度が340℃程度と良好な耐熱性、熱安定性を示した。

〔実施例11〕

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（YL6663（構造式（1）））55.44gと多官能脂環型エポキシ樹脂（EHPE3150（構造式（2）））25.00gを混合し、110℃に保持してEHPE3150（固形）が溶解するまで良く攪拌した。EHPE3150溶解後室温に放置し、室温付近まで温度が低下したら硬化剤としてワンダミンHM（構造式（4））14.5gと1,3-  
BAC（構造式（5））4.85gとイミダゾール化合物（構造式（8））0.2  
を予め良く混合して相溶させた混合硬化剤19.55gを混合・攪拌し、密度増加剤として銅を50g混合して、中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9.8重量%以上（10重量%程度以上）で基準値を上回り満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を80℃×30min+150℃×2hrで硬化させ、熱重量減少を測定した結果、  
200℃での重量残存率99.5重量%以上、重量残存率90重量%の温度が390℃以上と極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

〔実施例12〕

ここでは、さらに中性子吸収剤と耐火材を添加した組成物を調製した。エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（YL6663（構造式（1）））43.42gとビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート828（構造式（6）中、 $R_9 \sim R_{12}$ がメチル基であり、 $n = 0 \sim 2$ ））13.28gと多官能脂環型エポキシ樹脂（EHPE3150（構造式（2）））24.30gを混合し、110℃に保持して固形のEHPE3150が溶解するまで良く攪拌した。EHPE3150溶解後室温に放置し、室温付近まで温度が低下したら硬化剤としてワンダミンHM（構造式（4））11.4gと1,3-  
BAC（構造式（5））7.6gを予め

良く混合して相溶させた混合硬化剤 19.00 g を混合・攪拌した。これに、密度増加剤として銅を 39.0 g 混合し、水酸化マグネシウムを 76.0 g と炭化ホウ素 3.0 g を混合・攪拌して中性子遮蔽材用組成物とした。

中性子遮蔽材に求められる水素含有量の目安としては、水素含有密度が 0.096 g/cm<sup>3</sup> 以上であるが、調製した中性子遮蔽材組成物の水素含有密度を測定した結果、0.096 g/cm<sup>3</sup> 以上で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を 80°C×30min+150°C×2hr で硬化させ、熱重量減少を測定した結果、200°Cでの重量残存率 99.5 重量%以上、重量残存率 90 重量%の温度が 400°C以上と極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

又、上記硬化物を密閉容器に封入後、190°C×1000hr の耐熱耐久試験を行った。耐熱耐久試験後、圧縮強度は試験前に比べ 1.1 倍上昇して 123MPa、重量減少率は 0.05%程度、ガラス転移温度（粘弾性測定結果の tan δ のピーク）は試験前の値 130°Cより上昇して約 175°Cであった。また、化学構造は赤外分光分析の結果から試験前後で殆ど変化していないことを確認した。以上の結果から、極めて良好な耐熱耐久性を有することを確認した。

#### [比較例 1]

エポキシ樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エピコート 828（構造式（6）中、R<sub>9</sub>~R<sub>12</sub>がメチル基であり、n=0~2））とポリアミン系の硬化剤を 1:1（化学量論的に等量となる）の割合で混合・攪拌して中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。密度増加剤は添加しなかった。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は 9.8 重量%以上で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を 80°C×30min+150°C×2hr で硬化させ、熱重量減少を測定した結果、200°Cでの重量残存率 99 重量%以下、重量残存率 90 重量%の温度が 300°C以下であり、実施例の一群と比較して耐熱性、熱安定性は劣った。

この組成系は現在使用されている中性子遮蔽材用の樹脂組成物と同様の系を模擬したものだが、比較例 1 は水素含有量の点からは適性があるが、耐熱性、熱安定性的には実施例の一群と比較して低い値であり、実施例の一群が耐熱性、熱安定性的に優れていることがわかる。

5     [比較例 2]

エポキシ樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エピコート 8 2 8（構造式（6）中、 $R_9 \sim R_{12}$  がメチル基であり、 $n = 0 \sim 2$ ））81.4 g と、硬化剤としてイソホロンジアミン 18.6 g を良く攪拌して中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。密度増加剤は添加しなかった。

- 10     樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は 8.2 重量%以下で基準値を大きく下回り未達となった。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を  $80^\circ\text{C} \times 30 \text{ min} + 150^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$  で硬化させ、熱重量減少を測定した結果、 $200^\circ\text{C}$  での重量残存率 99.5 重量%程度、重量残存率 90 重量%の温度が  $350^\circ\text{C}$  程度と耐熱性、熱安定性は良かった。この組成系は耐熱性、熱安定性的には良好だが、実施例の
- 15     一群と比較して水素含有量の点から中性子遮蔽材用樹脂組成物としては不適であった。

[比較例 3]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（YL 6 6 6 3（構造式（1）））とポリアミン系の硬化剤を 1 : 1（化学量論的に等量となる）の割合で混合・攪拌して中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。ポリアミン系の硬化剤は、

20     本発明の組成物において使用する硬化剤と異なり、耐熱性の高い剛直な構造を有しておらず、又、その配合量も比率として大きなものとなっている。密度増加剤は添加しなかった。

- 25     樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は 9.8 重量%以上（10 重量%程度以上）で基準値を上回り満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を  $80^\circ\text{C} \times 30 \text{ min} + 150^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$  で硬化させ、熱重量減少を測定した結果、 $200^\circ\text{C}$  で

の重量残存率 99.0 重量%以下、重量残存率 90 重量%の温度が 280℃以下であり、実施例の一群と比較して耐熱性、熱安定性が劣った。

[比較例 4]

エポキシ樹脂としてポリプロピレングリコールの両末端のOHをそれぞれグリシジルエーテルに置換した構造を持つエポキシ樹脂（エポキシ等量 190）81.7 g と、  
硬化剤としてイソホロンジアミン 18.3 g を良く攪拌して中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。ここで用いるエポキシ樹脂は、本発明のエポキシ成分と異なり、剛直な構造を有さない。密度増加剤は添加しなかった。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は 9.8 重量%以上で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を 80℃×30 min + 150℃×2 hr で硬化させ、熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率 99.5 重量%以下、重量残存率 90 重量%の温度が 250℃程度未満であり、実施例の一群と比較して耐熱性、熱安定性が極めて劣った。

[比較例 5]

エポキシ樹脂として 1,6-ヘキサンジグリシジルエーテル（エポキシ等量 155）78.5 g と、硬化剤としてイソホロンジアミン 21.5 g を良く攪拌して中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。密度増加剤は添加しなかった。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は 9.8 重量%以上で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を 80℃×30 min + 150℃×2 hr で硬化させ、熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率 99.5 重量%以下、重量残存率 90 重量%の温度が 300℃未満であり、実施例の一群と比較して耐熱性、熱安定性が劣った。

[比較例 6]

ここでは、エポキシ成分とポリアミン系の硬化剤とからなる組成物に、耐火材と中性子吸収剤とをさらに添加した組成物について、中性子遮蔽効果を評価した。エポキ

シ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート828（構造式（6）中、 $R_9 \sim R_{12}$ がメチル基であり、 $n = 0 \sim 2$ ））50gとポリアミン系の硬化剤50g（化学量論的に等量となる比率）を混合・攪拌したものに水酸化マグネシウムを146.5gと炭化ホウ素3.5gを混合・攪拌して中性子遮蔽材用組成物とした。密度増加剤は添加しなかった。

中性子遮蔽材に求められる水素含有量の目安としては、水素含有密度が $0.096 \text{ g/cm}^3$ 以上であるが、調製した中性子遮蔽材組成物の水素含有密度を測定した結果、 $0.096 \text{ g/cm}^3$ 以上で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を $80^\circ\text{C} \times 30\text{min} + 150^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$ で硬化させ、熱重量減少を測定した結果、 $200^\circ\text{C}$ での重量残存率99重量%以下、重量残存率90重量%の温度 $300^\circ\text{C}$ 以下であり、実施例の一群と比較して耐熱性、熱安定性は劣った。又、上記硬化物を密閉容器に封入後、 $190^\circ\text{C} \times 1000 \text{ hr}$ の耐熱耐久試験を行った。圧縮強度は試験前に比べ3割以上低下し、高温環境下での耐久性は低いものとなった。

この組成系は、現在使用されている中性子遮蔽材用組成物と同様の系を模擬したものである。比較例6は水素含有量の点からは適性があるが、耐熱性、熱安定性的については、実施例12と比較して低い値であり、実施例12の組成物は耐熱性、熱安定性的に優れていることがわかる。

本発明の中性子遮蔽用材料は、耐熱性の向上したエポキシ成分および硬化剤を用いるため、耐熱性が良く、使用済核燃料の長期にわたる貯蔵にも耐えることができる。また中性子遮蔽能力も確保している。さらに、本発明の組成物は密度増加剤を含有することで、二次ガンマ線の遮蔽性能を維持しながら中性子吸収量を上げることができ、これにより従来のように中性子遮蔽材本体の外側にガンマ線遮蔽用の構造物を配置することなく、中性子線の遮蔽性能を向上させることができる。

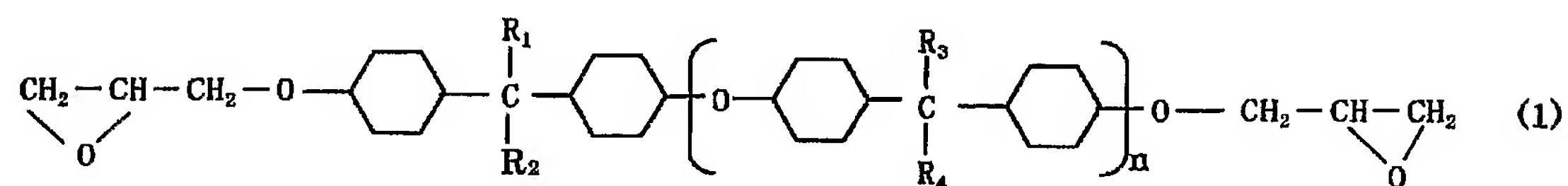


## 請求の範囲

1. 水素添加ビスフェノール型樹脂と、硬化剤成分と、密度増加剤と、ホウ素化合物とを含んでなる中性子遮蔽材用組成物。

5

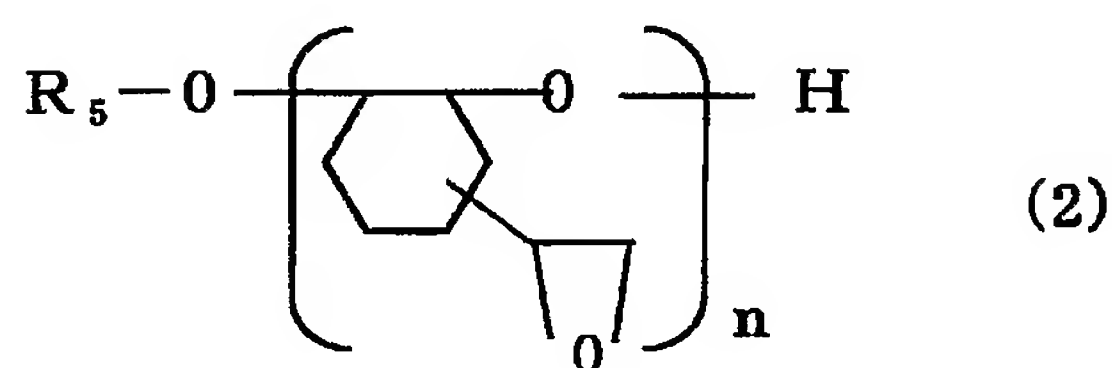
2. 次の構造式を有する水素添加ビスフェノール型エポキシ



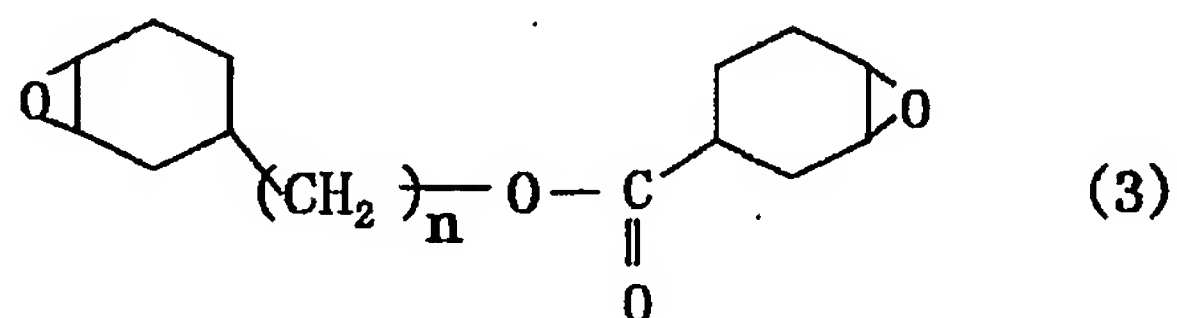
(構造式 (1) 中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  は、それぞれ独立して、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$  からなる群から選択され、 $n = 0 \sim 2$ ) と、少なくとも 1 つ以上の環構造と複数のアミ

10 ノ基とを有する硬化剤成分と、密度増加剤と、ホウ素化合物とを含んでなる中性子遮蔽材用組成物。

3.

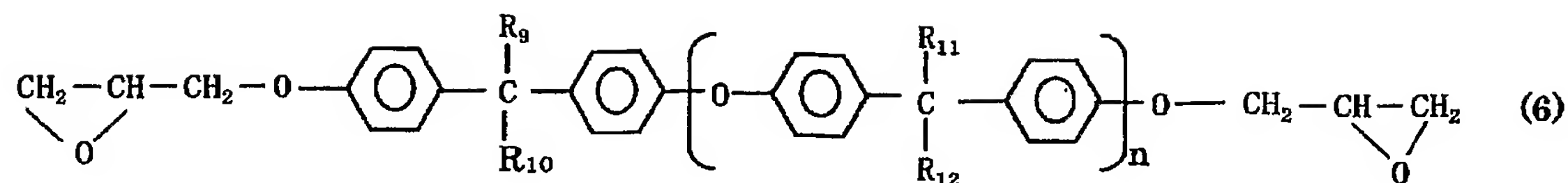


15 (構造式 (2) 中、 $\text{R}_5$  は  $\text{C}$  が 1 ～ 10 のアルキル基、または  $\text{H}$  であり、 $n = 1 \sim 2$  4) と、

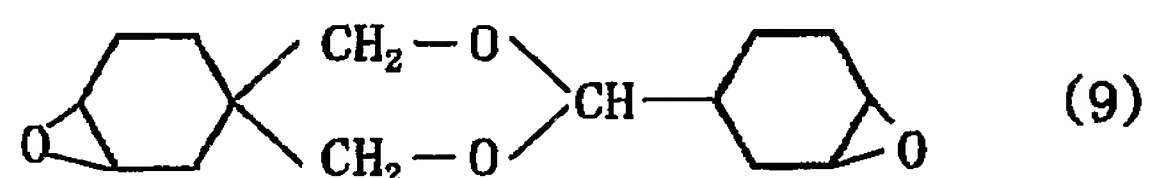


(構造式 (3) 中、 $n = 1 \sim 8$ ) と、



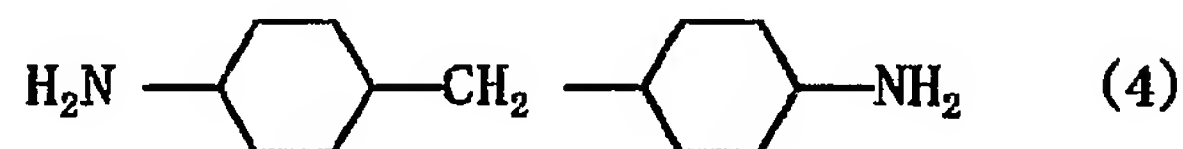


(構造式 (6) 中、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{12}$  は、それぞれ独立して、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$  からなる群から選択され、 $n = 0 \sim 2$ ) と、



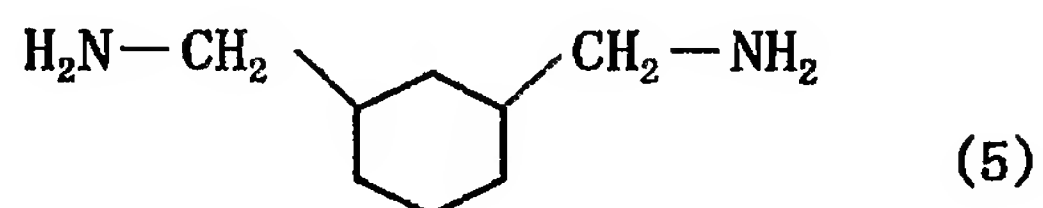
- 5    どの構造式を有する化合物からなる群から選択される 1 以上の化合物をさらに含む請求項 1 または 2 に記載の中性子遮蔽材用組成物。

4.    硬化剤成分として、

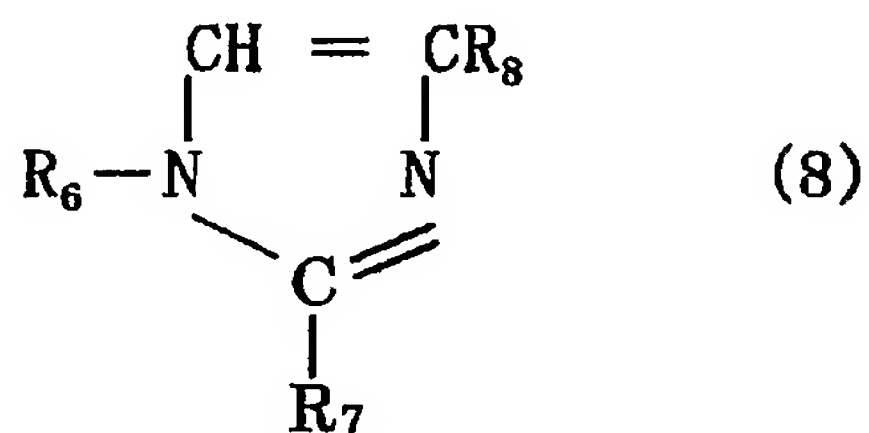


- 10    の構造式を有する化合物を含む請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の中性子遮蔽材用組成物。

5.    硬化剤成分として、



- 15    の構造式を有する化合物と、



(構造式 (8) 中、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$  は、それぞれ独立して、 $\text{C}$  が 1 ～ 18 のアルキル

基、またはHである)の構造式を有する化合物のうちのいずれか一つ、あるいはそれらの両方を含む請求項1～4のいずれかに記載の中性子遮蔽材用組成物。

6. 充填剤をさらに含む請求項1～5のいずれかに記載の中性子遮蔽材用組成物。

5

7. 耐火材をさらに含む請求項1～6のいずれかに記載の中性子遮蔽材用組成物。

8. 前記耐火材が、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムの少なくとも1種を含む請求項7に記載の中性子遮蔽材用組成物。

10

9. 前記密度増加剤が、密度が $5.0 \sim 22.5 \text{ g/cm}^3$ の金属粉または金属の酸化物粉あるいはそれらの組み合わせである請求項1～8のいずれかに記載の中性子遮蔽材用組成物。

15 10. 請求項1～9のいずれかに記載の中性子遮蔽材用組成物により製造された中性子遮蔽材。

11. 請求項10に記載の中性子遮蔽材用組成物により製造された中性子遮蔽容器。

1/2

FIG.1

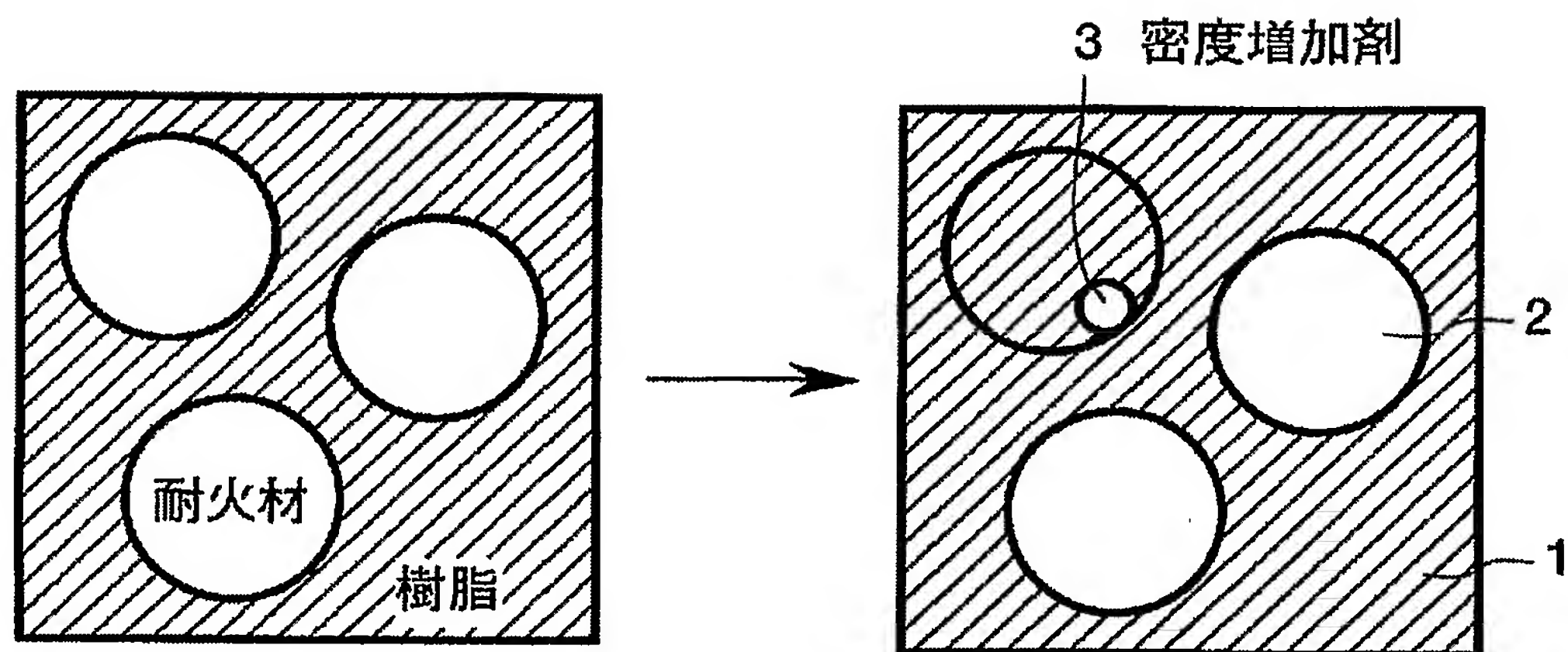
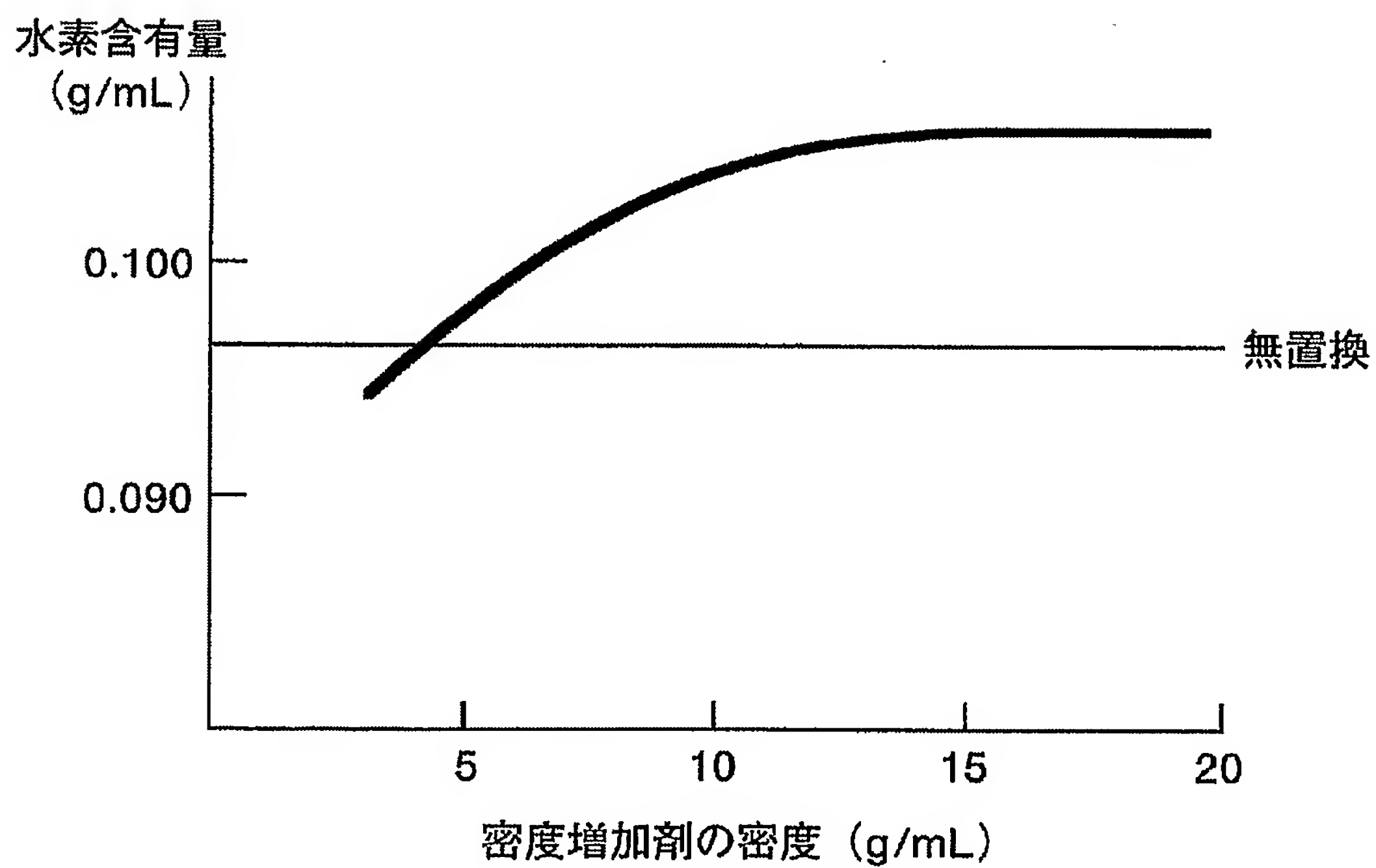


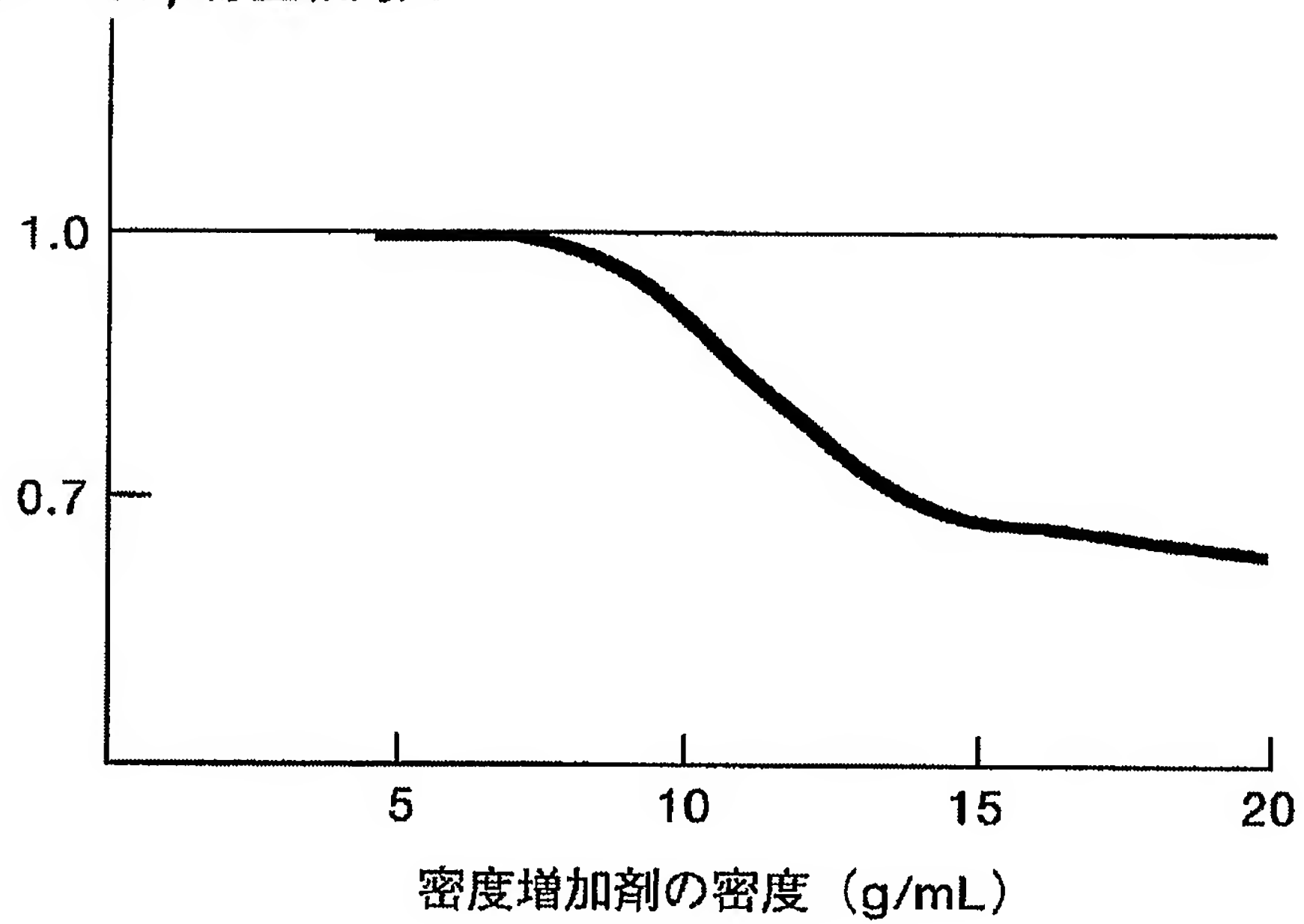
FIG.2



2/2

FIG.3

遮蔽体外側の  
中性子線+二次 $\gamma$ 線量相対比



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001119

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G21F1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G21F1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL Derwent

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-50295 A1 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 21 February, 2003 (21.02.03), Full text (Family: none)	1-11
Y	JP 6-180389 A1 (Sanoya Sangyo Kabushiki Kaisha), 28 June, 1994 (28.06.94), Full text & EP 628968 A1	1-11
E, X	JP 2004-61463 A1 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 26 February, 2004 (26.02.04), Full text (Family: none)	1, 6-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 April, 2004 (15.04.04)Date of mailing of the international search report  
27 April, 2004 (27.04.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001119

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-148388 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 27 May, 1994 (27.05.94), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 60-194394 A1 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 02 October, 1985 (02.10.85), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2001-116885 A1 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 27 April, 2001 (27.04.01), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2003-66189 A1 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 05 March, 2003 (05.03.03), Full text (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int Cl<sup>7</sup> G 21 F 1 / 10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int Cl<sup>7</sup> G 21 F 1 / 10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI L Derwent

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-50295 A1 (三菱重工業株式会社) 2003. 02. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 6-180389 A1 (サノヤ産業株式会社) 1994. 06. 28, 全文 & EP 628968 A1	1-11
EX	JP 2004-61463 A1 (三菱重工業株式会社) 2004. 02. 26, 全文 (ファミリーなし)	1, 6-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
15. 04. 2004

国際調査報告の発送日  
27. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
加賀 直人  
4 J 9843  
電話番号 03-3581-1101 内線 3455

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)